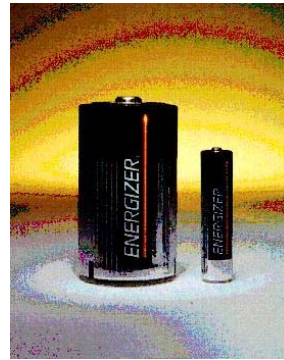
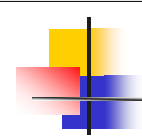




## Elettrochimica



C. A. Mattia



## Elettrochimica



- Trasformazione di energia chimica in energia elettrica: generatori (pile, accumulatori, pile a combustibile)
- Trasformazione di energia elettrica in energia chimica (celle di elettrolisi, tecnologie elettrochimiche)

C.A. Mattia

2



## Sistemi elettrochimici



- Sono costituiti da (almeno) due elettrodi (conduttori di 1<sup>a</sup> specie o conduttori elettronici) e da un elettrolita (conduttore ionico o di 2<sup>a</sup> specie).
- In molte applicazioni gli elettrodi sono metallici e l'elettrolita è una soluzione elettrolitica.

C.A. Mattia

3



## Sistemi elettrochimici



- Quando il sistema elettrochimico è percorso da corrente elettrica, questa è *corrente elettronica* negli elettrodi e nel circuito esterno, ed è *corrente ionica* nell'elettrolita.
- Nel primo caso i portatori di carica elettrica sono gli *elettroni*, nel secondo sono *ioni*.
- Contemporaneamente, agli elettrodi avvengono *reazioni elettrochimiche*.

C.A. Mattia

4

## Reazioni elettrochimiche



- Una reazione elettrochimica è una reazione chimica nella quale compaiono gli elettroni.
- Essa deve rispettare sia il **bilanciamento delle masse** che quello delle **cariche elettriche**:



## Classificazione reazioni elettrochimiche



- Le reazioni elettrochimiche sono:
  - di riduzione o catodiche  
quando gli elettroni compaiono a primo membro (reagenti)  
$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$$
  - di ossidazione o anodiche  
quando gli elettroni compaiono a secondo membro (prodotti)  
$$2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$$

## Reazioni elettrochimiche



Le reazioni elettrochimiche possono anche essere viste come:

- reazioni di scarica ionica, se ioni reagenti si trasformano in specie neutre
- reazioni di ionizzazione, se specie neutre formano ioni come prodotti di reazione



## Elettrodi: catodo



- Per quanto riguarda gli elettrodi, si chiama **catodo** l'elettrodo al quale avviene la reazione di riduzione, cioè la reazione che ha gli elettroni come reagenti.
- Questo significa che, quando il circuito è percorso da corrente, gli elettroni entrano nel catodo.



- Si chiama invece **anodo** l'elettrodo sede della reazione di ossidazione (reazione anodica), cioè la reazione nella quale gli elettroni sono prodotti.
- Quando passa corrente, gli elettroni escono dall'anodo.



- Per un elettrolizzatore (cella) il catodo è il polo negativo del sistema e l'anodo quello positivo.
- Al contrario, per un generatore (pila) il catodo è il polo positivo e l'anodo quello negativo.
- In ogni caso al catodo entrano gli elettroni che sono disponibili per la reazione di riduzione; dall'anodo escono gli elettroni che sono prodotti della reazione.



- L'intensità di corrente elettrica ( $I$ ) che attraversa il sistema ha lo stesso valore in ogni sezione: nel circuito esterno è dovuta al movimento di elettroni, nel circuito interno è dovuta al movimento di ioni (quelli positivi in un senso, quelli negativi in senso opposto).
- Questo implica che nel circuito ionico il passaggio di corrente sia accompagnato da un trasferimento di materia.



- Le reazioni elettrochimiche avvengono all'interfaccia elettrodo/elettrolita ed eliminano la discontinuità dei portatori di carica trasferendo la carica elettrica dagli ioni agli elettroni.
- La superficie dell'elettrodo è quindi sede di trasformazioni che comportano la formazione di alcune specie chimiche e la scomparsa di altre.

# Polarizzazione

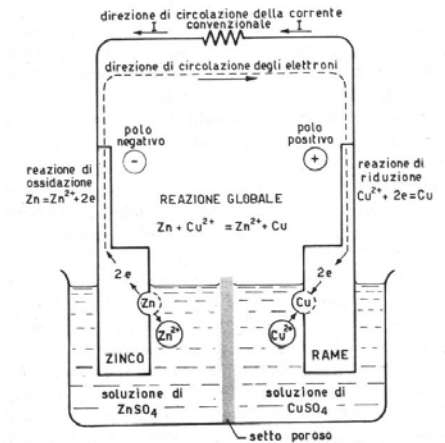


- Si chiama polarizzazione chimica la modificazione della natura chimica della superficie dell'elettrodo in seguito al passaggio di corrente.
- Si chiama polarizzazione di concentrazione la variazione di concentrazione di specie ioniche o non ioniche in vicinanza dell'elettrodo, provocata dal passaggio di corrente.

# Sistema elettrochimico



Un classico esempio di sistema elettrochimico (generatore) è la pila Daniell. Essa è costituita da un elettrodo di Zn (anodo) immerso in una soluzione che contiene ioni  $Zn^{2+}$  e da un catodo di Cu a contatto con ioni  $Cu^{2+}$ . Per evitare che si mescolino, le due soluzioni sono separate da un setto poroso.



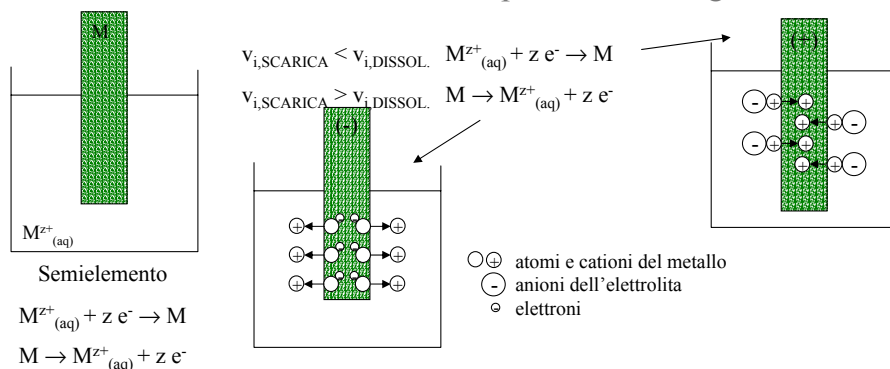
# Pile (celle galvaniche)



Energia chimica → Energia elettrica

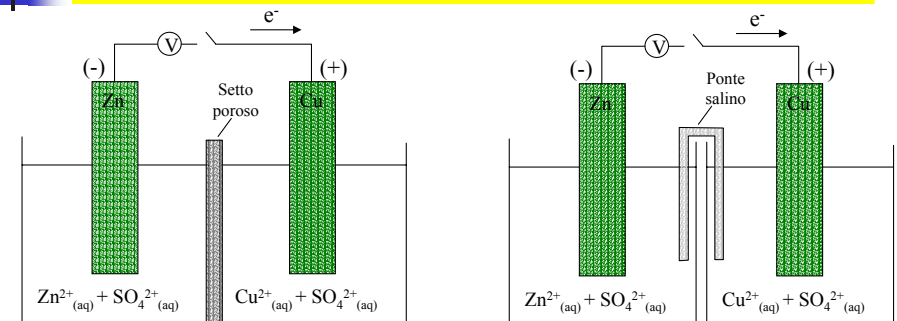
**Pile chimiche:** coinvolgono reazioni di ossidoriduzione

**Pile di concentrazione:** coinvolgono un processo di diluizione di una soluzione o di espansione di un gas

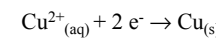


All'equilibrio: formazione di un doppio strato elettrico all'interfaccia (d.d.p. fra metallo e soluzione) ⇒ **potenziale assoluto dell'elettrodo**

# Pila Daniell

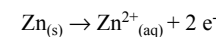


All'interfase metallo-soluzione:



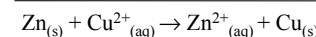
Riduzione

Catodo (polo +)

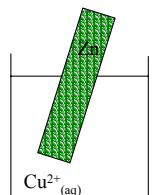


Ossidazione

Anodo (polo -)



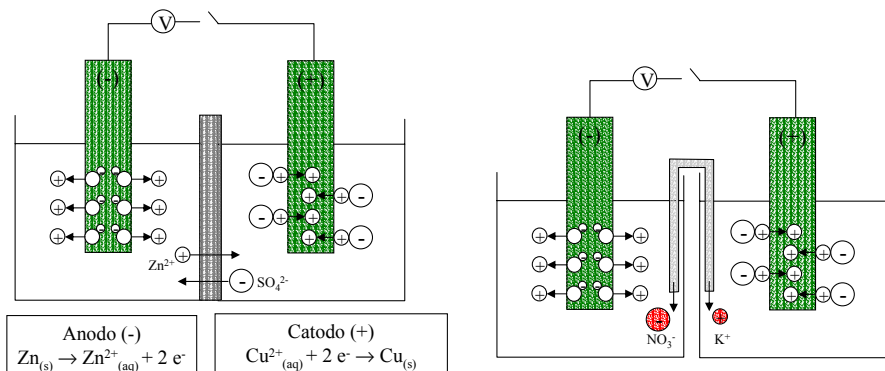
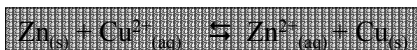
**Reazione totale della pila**



# Pila Daniell



## Funzione del setto poroso o del ponte salino

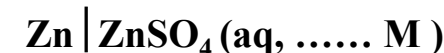


Movimento di elettroni nel circuito esterno  
 Migrazione di ioni all'interno della pila

# Rappresentazione schematica di un semielemento



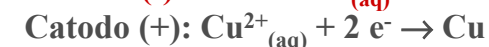
specie ossidata | specie ridotta



## Rappresentazione schematica di una pila

A sinistra si indica l'elettrodo (-) e il semielemento dove avviene l'ossidazione a destra il semielemento dove avviene la riduzione, poi l'elettrodo (+). Il ponte salino viene indicato ||.

### Pila Daniell

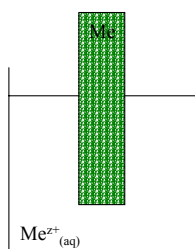
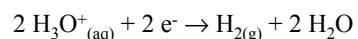
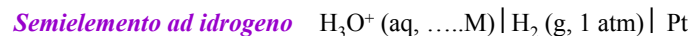


# Tipi di semielementi

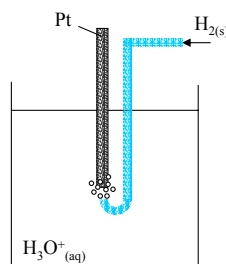


**Semielementi di prima specie:** elettrodo metallico immerso in una soluzione elettrolitica contenente i suoi ioni (pila Daniell).

**Semielementi a gas:** elettrodo metallico inerte (Pt, Au) a contatto con un gas e immerso in una soluzione elettrolitica contenente l'anione o il catione corrispondente al gas (semielementi ad idrogeno, ad ossigeno, a cloro).



Prima specie



A gas

# Forza elettromotrice di una pila



**Forza elettromotrice (f.e.m., E) di una pila:** differenza di potenziale (d.d.p.) massima che può esistere tra i due elettrodi di quella pila, cioè a circuito aperto e quindi quando **non** vi è circolazione di corrente (per la misura della f.e.m. di una pila si utilizza un circuito potenziometrico).

La *f.e.m.* di una pila è per definizione una grandezza **positiva** ed è correlata al potenziale (assoluto) di ciascun semielemento dalla relazione:

$$E = E_{\text{Catodo}} - E_{\text{Anodo}} = E_C - E_A$$

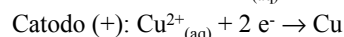
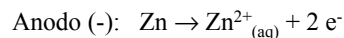
$E_C > E_A \Rightarrow$  il catodo (semireazione di riduzione) si trova ad un potenziale maggiore rispetto all'anodo.

# Equazione di Nernst



Definisce la *f.e.m.* ( $E$ ) di una pila in funzione della composizione del sistema elettrochimico.

**Pila Daniell:**



$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad E^\circ = E^\circ_C - E^\circ_A$$

$E^\circ$  rappresenta la *f.e.m. standard*, il valore che assume la *f.e.m.* quando ciascun componente è nel suo **stato standard**.

**Faraday (F):** quantità di carica corrispondente ad una mole di elettroni.

$$1 F = N_A e = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

# Elettroliti



- L'elettrolita (conduttore ionico) è una parte indispensabile del sistema elettrochimico.
- Il chimico svedese **Svante Arrhenius** fu il primo a usare il termine **elettrolita** per indicare una sostanza che in soluzione si dissocia in ioni, cioè in particelle dotate di carica elettrica positiva (**cationi**) o negativa (**anioni**).
- Gli elettroliti (soluzioni elettrolitiche) sono conduttori ionici perché conducono la corrente elettrica tramite il movimento di particelle dotate di massa (ioni) al contrario dei metalli che conducono per il movimento di elettroni.
- Una delle caratteristiche più importanti degli elettroliti è quindi la loro **conduttività**.

# Conduttività



- La resistenza elettrica  $R$  di una porzione di elettrolita di lunghezza  $l$  e sezione  $S$  vale:

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{l}{\chi S}$$

dove  $\rho$  è la resistività, il cui reciproco  $\chi$  prende il nome di **conduttività** o **conducibilità specifica**:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RS}$$

Usualmente  $l$  si misura in cm,  $S$  in  $\text{cm}^2$  e  $R$  in ohm ( $\Omega$ ).

Quindi  $\chi$  si misura in  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  ovvero  $\text{Scm}^{-1}$  (Siemens per cm).

# Conduttività



La teoria elementare degli elettroliti consente di ricavare per la conduttività la seguente espressione:

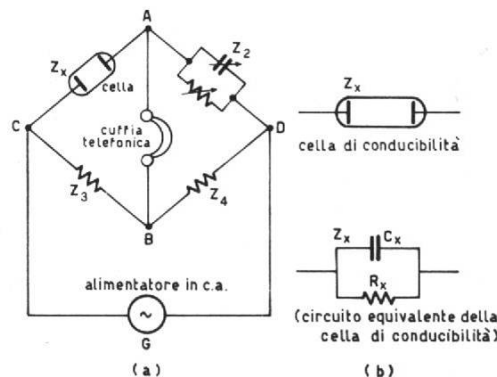
$$\chi = \sum_i H_i z_i C_i F$$

dove  $H_i$ ,  $C_i$  e  $z_i$  sono rispettivamente la mobilità elettrica, la concentrazione (attività) e la carica di ogni specie ionica  $i$  presente nell'elettrolita ed  $F$  è la costante di Faraday.

# Misura della conduttività



La misura della conduttività si esegue con il ponte di Kohlrausch, con cui si determina la resistenza  $R$  e da questa si calcola il valore di  $\chi$ , nota la costante della cella.



# LEGGI DI FARADAY

## Stechiometria delle reazioni elettrochimiche



Anche se storicamente hanno ancora valore, le classiche leggi di Faraday non sono oggi necessarie. Infatti se si considera l'elettrone come una specie chimica e, con il simbolo "e" si indica una mole di elettroni, cioè  $N$  elettroni ( $N=6,022 \cdot 10^{23}$ ), la stechiometria della reazione fornisce tutte le indicazioni necessarie.

La quantità di elettricità che corrisponde a una mole di elettroni è  $F$  "Faraday" = 96487 C. In unità pratiche pari a 26,8 Ah.



Vuol dire che facendo passare  $96487 \cdot 2$  C, si depositano 63,5 g di rame metallico.

# Leggi di Faraday



L'applicazione delle leggi di Faraday ai sistemi elettrochimici può essere fatta semplicemente con la formula:

$$\frac{It}{zF} M \eta_i$$

Con la quale si determina la quantità in grammi di una sostanza di peso molecolare  $M$  che si forma per una reazione elettrochimica che coinvolge  $z$  elettroni con un rendimento di corrente  $\eta_i$ .

# Leggi di Faraday



Nel caso in cui il prodotto della reazione elettrochimica sia un gas è conveniente scrivere la formula nel modo seguente:

$$\frac{It}{zF} \eta_i \times 22,4$$

Dove 22,4 rappresenta il volume occupato, in condizioni normali, da una mole di gas.

Se il sistema elettrochimico non opera a corrente costante, la quantità di elettricità deve essere calcolata integrando il valore dell'intensità di corrente:

$$Q = \int_0^t Idt$$

# Potenziale di una cella galvanica



Agli elettrodi di un sistema elettrochimico in condizioni di equilibrio è presente un differenza di potenziale (d.d.p.) che viene comunemente indicata con vari termini:

- tensione reversibile della pila
- potenziale della pila o della cella
- tensione della catena galvanica
- forza elettromotrice (f.e.m.) della pila

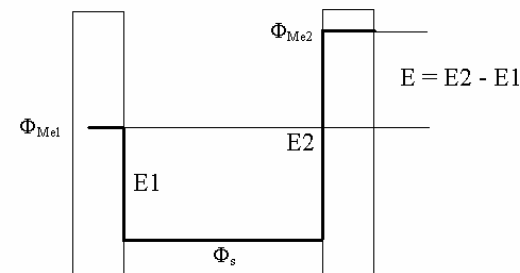
Tale tensione  $E$  è la somma delle differenze di potenziale che si hanno al contatto delle varie fasi presenti nel sistema.



# Potenziale di una cella galvanica



Elettrodo 1    soluzione    Elettrodo 2

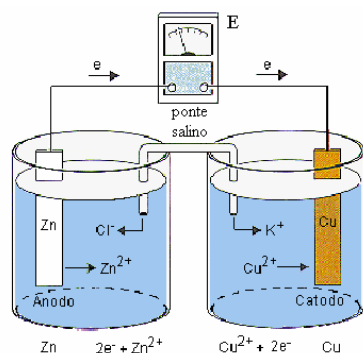


$E_1 = \Phi_{\text{Me1}} - \Phi_s =$  differenza di potenziale “di Galvani” tra il metallo Me1 e la soluzione.

$E_2 = \Phi_{\text{Me2}} - \Phi_s =$  differenza di potenziale “di Galvani” tra il metallo Me2 e la soluzione.

$E = E_2 - E_1 = \Phi_{\text{Me2}} - \Phi_{\text{Me1}} =$  differenza di potenziale della pila: Me1 / s / Me2.

# Energia libera



Tra le informazioni più importanti che riguardano un sistema elettrochimico vi è il valore della differenza di potenziale  $E$  che si manifesta tra i due elettrodi in condizioni di equilibrio.

Questa differenza di potenziale (tensione della pila) si può ricavare teoricamente imponendo la condizione termodinamica di equilibrio del sistema elettrochimico:

$$\Delta G + E_z F = 0$$

Da questa, noto il valore di  $\Delta G$ , si ricava la tensione:

$$E = -\frac{\Delta G}{zF}$$

# Richiami di termodinamica



Nello studio della termodinamica elettrochimica si impiegano le seguenti funzioni:

$U =$  energia interna (J)

$S =$  entropia (J/K)

$H = U + pV$  entalpia (J)

$G = U + pV - TS =$  energia libera o potenziale di Gibbs

Dove  $T$  è la temperatura assoluta (K),  $p$  la pressione e  $V$  il volume.

Per un sistema isoterma e isobara (ovvero a  $T$  e  $p$  costanti) la condizione di equilibrio è  $\Delta G = 0$ .



## Richiami di termodinamica



Si noti che: 
$$\Delta S = - \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$$

Si definisce potenziale chimico,  $\mu_i$ , di una specie chimica la sua energia libera molare parziale:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

dove  $a_i$  è una grandezza detta attività che esprime, per i sistemi reali, la concentrazione della specie  $i$ . Per le sostanze pure  $a_i$  coincide con la frazione molare  $x_i$  e  $\mu_i$  diventa uguale a  $G_i$  (molare).

$$\mu_i = G_i = G_i^0 + RT \ln x_i$$

## Richiami di termodinamica



Per le soluzioni, l'attività può essere espressa in vari modi in relazione allo stato di riferimento scelto:

$a_i = \gamma_i x_i$  stato di riferimento del solvente ( $\gamma=1$  quando  $x \rightarrow 1$ )

$a_i = \gamma_i' C_i$  stato di riferimento del soluto ( $\gamma=1$  quando  $C \rightarrow 0$ ),  
 $C = \text{conc. molare (mol/l)}$

$a_i = \gamma_i'' m_i$  stato di riferimento del soluto ( $\gamma=1$  quando  $m \rightarrow 0$ ),  
 $m = \text{conc. molale (mol/kg solv.)}$

Per un gas alla pressione  $p_i$ , il potenziale chimico si scrive:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p_i$$

## Calcolo f.e.m.



Per illustrare il calcolo della tensione reversibile di una cella galvanica, consideriamo la pila  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , schematizzata dalla seguente catena galvanica:



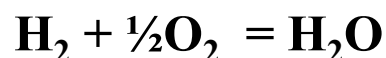
Al polo positivo avviene la reazione di riduzione:



al polo negativo avviene la reazione di ossidazione:



e complessivamente nel sistema avviene la reazione chimica:



## Calcolo f.e.m.



Calcoliamo la tensione  $E$  della pila con la relazione ricavata in precedenza:  $\Delta G + EzF = 0$ ;  $E = -\Delta G/zF$

Ricordando le espressioni dei potenziali chimici sopra riportate:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2} \\ &= \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + RT \ln x_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2}^0 - RT \ln p_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^0 - \frac{1}{2}RT \ln p_{\text{O}_2} \end{aligned}$$

Essendo per convenzione nulli i  $\mu_0$  degli elementi, si ottiene:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\Delta G}{2F} = -\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \\ E &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \end{aligned}$$

# Calcolo f.e.m.



Essendo  $\mu^0$  dell'acqua = 236972 J, sostituendo i valori numerici, si ottiene:

$$E = \frac{236972}{2 \cdot 96487} + 0.03 \log \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}}$$

se assumiamo  $a_{H_2O} = 1$  (acqua pura), si ottiene infine:

$$E = 1,228 + 0,03 \log(p_{H_2} p_{O_2}^{1/2})$$

La tensione così calcolata si può pensare ripartita tra i due elettrodi:

elettrodo a destra della catena galvanica (Pt/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O)

elettrodo a sinistra della catena galvanica (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>/Pt)

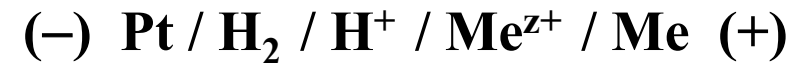
$$E = E_d - E_s$$

# Calcolo f.e.m.



È importante osservare che questa ripartizione è convenzionale, poiché non si conosce la differenza di potenziale vera tra elettrodo e soluzione (potenziale assoluto di elettrodo). Per questo il potenziale di elettrodo viene definito su base convenzionale.

In base alla convenzione di Stoccolma del 1953, universalmente accettata in campo elettrochimico, si definisce potenziale di elettrodo la tensione  $E$  di una pila costituita dall'elettrodo in esame e dall'elettrodo di riferimento a idrogeno. La convenzione assume che l'elettrodo considerato sia sede della reazione di riduzione, ovvero sia l'elettrodo positivo della pila.

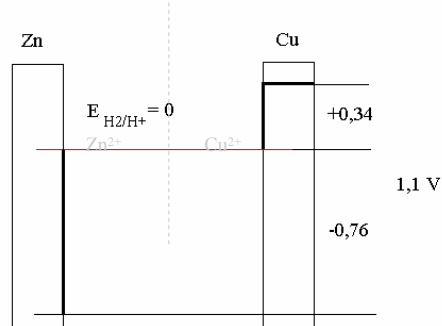


# Esempio: pila Daniell



Esempio di ripartizione dei potenziali nella pila Daniell: La tensione della pila  $E=1,1$  V è la differenza dei potenziali (convenzionali) di elettrodo:

$$E^0_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - E^0_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = 0,34 - -0,76 \text{ V}$$



# Potenziali standard di riduzione



Pt F <sub>2</sub>  F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub> (g) + 2e <sup>-</sup> → 2F <sup>-</sup>	+2.87
Pt Co <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Co <sup>2+</sup>	+1.92
Pt Ce <sup>4+</sup> , Ce <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup> → Ce <sup>3+</sup>	+1.72
Pt MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+1.507
Pt Mn <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup>	+1.54
Au Au <sup>3+</sup>	Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Au	+1.498
Pt Cl <sub>2</sub>  Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> (g) + 2e <sup>-</sup> → 2Cl <sup>-</sup>	+1.36
Pt Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , Cr <sup>3+</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	+1.23
Pt Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>+</sup>	Ti <sup>3+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ti <sup>+</sup>	+1.252
Pt O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> (g) + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O	+1.229
Pt Br <sub>2</sub> , Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Br <sup>-</sup>	+1.087
Pt Hg <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+0.92
Hg Hg <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2Hg	+0.851
Ag Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Ag	+0.800
Pt Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Fe <sup>2+</sup>	+0.771
Pt I <sub>2</sub> , I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2I <sup>-</sup>	+0.536
Pt O <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O + 4e <sup>-</sup> → 4OH <sup>-</sup>	+0.401
Pt Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + e <sup>-</sup> → Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	+0.36
Cu Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cu	+0.342
Pt Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  Cl <sup>-</sup>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Hg + 2Cl <sup>-</sup>	+0.268
Ag AgCl Cl <sup>-</sup>	AgCl + e <sup>-</sup> → Ag + Cl <sup>-</sup>	+0.222
Pt Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sn <sup>2+</sup>	+0.151

## Potenziali standard di riduzione



Pt Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> → Cu <sup>+</sup>	+0.153
Ag AgBr Br <sup>-</sup>	AgBr + e <sup>-</sup> → Ag + Br <sup>-</sup>	+0.0713
Pt H <sub>2</sub>  H <sup>+</sup>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	0.0
Pb Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pb	-0.126
Sn Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sn	-0.138
Co Co <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Co	-0.277
Tl Tl <sup>+</sup>	Tl <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Tl	-0.336
Pb PbSO <sub>4</sub>  SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PbSO <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> → Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.359
Cd Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cd	-0.403
Pt Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Cr <sup>2+</sup>	-0.41
Fe Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Fe	-0.447
Zn Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Zn	-0.762
Pt H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup>	2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0.828
Mn Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mn	-1.180
Al Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Al	-1.662
Mg Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mg	-2.372
Na Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Na	-2.714
Cu Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cu	-2.868
Sr Sr <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sr	-2.899
Ba Ba <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ba	-2.905
K K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → K	-2.931
Li Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Li	-3.05

C.A. Mattia

41

## Potenziali interliquido



Un sistema elettrochimico può presentare, nella sequenza delle fasi che lo costituiscono, contatti tra due elettroliti (ad esempio, nella Pila Daniell, la soluzione di ZnSO<sub>4</sub> è a contatto con quella di CuSO<sub>4</sub>).

Quando questo si verifica, al contatto si origina una differenza di potenziale che prende il nome di potenziale interliquido E<sub>L</sub>. L'entità e il tipo del potenziale interliquido dipendono da come viene realizzato il contatto; si possono avere:

- potenziali di diffusione;
- potenziali di membrana.

C.A. Mattia

42

## Potenziali di diffusione



Se le due soluzioni elettrolitiche sono separate da un diaframma poroso, cioè da un mezzo poroso isolante, la d.d.p. al contatto nasce per effetto della diffusione e dipende dalla differenza di mobilità elettrica tra il catione e l'anione.

Questa d.d.p. si chiama potenziale di diffusione e, per un elettrolita binario vale:

$$E_d = (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

dove t<sub>+</sub> è il numero di trasporto del catione, a<sub>1</sub> e a<sub>2</sub> sono le attività (concentrazioni) delle due soluzioni a contatto. Tale potenziale non è un potenziale di equilibrio, infatti esso varia nel tempo poiché le concentrazioni delle soluzioni tendono, in tempi lunghi, ad eguagliarsi.

C.A. Mattia

43

## Potenziali di membrana



Si hanno quando le due soluzioni elettrolitiche a contatto sono separate da una membrana *semipermeabile* che sia impermeabile ad una specie ionica. In queste condizioni si stabilisce tra le due facce della membrana una d.d.p. E<sub>m</sub> tale che il lavoro elettrico compiuto dagli ioni che attraversano la membrana compensi il lavoro osmotico dovuto alla differenza di concentrazione. Nel caso ideale studiato da Donnan si ha un'espressione particolarmente semplice del potenziale di membrana, detto potenziale di Donnan:

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_i^2}{a_1}$$

dove sono le attività della specie ionica i che può attraversare la membrana, rispettivamente nella soluzione 1 e nella soluzione 2 tra di loro a contatto.

C.A. Mattia

44

# Elettrodi di riferimento



Sia dato un generico elettrodo:



e si voglia determinarne il potenziale. Questo può essere ottenuto oltre che con il calcolo, applicando le formule viste in precedenza, mediante misura diretta della d.d.p. di una pila corrispondente alla catena galvanica:



in cui l'elettrodo  $\text{Pt} / \text{H}_2 / \text{HCl}$  ha il ruolo di elettrodo di riferimento ed il suo potenziale  $E_0$  è per convenzione = 0.

I potenziali rispetto all'elettrodo a idrogeno vengono indicati con le sigle (NHE - Normal Hydrogen Electrode) o (SHE - Standard Hydrogen Electrode).

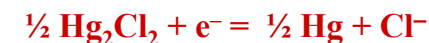
# Elettrodi di riferimento



Poiché l'impiego dell'elettrodo ad idrogeno è poco pratico, si usano altri elettrodi di riferimento, dei quali, quello più largamente usato è l'*elettrodo a calomelano*. Esso è un tipico elettrodo di seconda specie, rappresentabile dalla catena galvanica seguente:



cui corrisponde la reazione elettrochimica:



il cui potenziale:

$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

dipende dall'attività di  $\text{Cl}^-$  nella soluzione di KCl.

# Elettrodi di riferimento



L'impiego di questo elettrodo di riferimento è ulteriormente semplificato se si usa una soluzione satura di KCl in presenza di cristalli di KCl che assicurano la saturazione al variare della temperatura. Si ha in tal modo il cosiddetto *elettrodo a calomelano saturo*, il cui potenziale normale  $E^0$  vale +0,2444 V (NHE), a 25 °C. Esso viene comunemente indicato con la sigla SCE (Saturated Calomel Electrode).

Un altro elettrodo di riferimento largamente usato è quello a cloruro d'argento, corrispondente alla catena:  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ .

Altri elettrodi di riferimento usati correntemente sono quelli a solfato mercurioso in soluzione solforica e quello ad ossido di mercurio in soluzione alcalina.

# Generatori elettrochimici



Pile ed accumulatori sono dispositivi elettrochimici che trasformano l'energia chimica di una reazione in energia elettrica.

Le **pile** (dette anche generatori primari) sono dispositivi non ricaricabili, gli **accumulatori** (o generatori secondari) sono dispositivi ricaricabili. Per essi infatti, alla fase di scarica, durante la quale (come in una pila) i reagenti si trasformano nei prodotti fornendo energia elettrica, è possibile far seguire una fase di carica, con la quale fornendo energia elettrica al sistema, mediante un opportuno **alimentatore esterno**, si ottiene la trasformazione inversa dei prodotti nei reagenti.

## Generatori elettrochimici



Pertanto, un accumulatore è un generatore elettrochimico che può essere ricaricato dall'esterno e riportato nello stato iniziale di carica. Il sistema può così essere utilizzato ciclicamente un gran numero di volte.

In questo senso si può dire che il generatore secondario consente di **accumulare** l'energia elettrica fornita durante la carica sotto forma di energia chimica che verrà utilizzata convertendola in energia elettrica nella fase di scarica.

## Pile a combustibile



Le **pile a combustibile** o **fuel cells** sono generatori elettrochimici particolari. Per essi i reagenti, allo stato fluido, vengono riforniti alla cella in modo continuo da serbatoi esterni alla cella stessa, contemporaneamente vengono eliminati gli eventuali prodotti della reazione. In questo modo la produzione di energia elettrica dipende dalla **quantità di combustibile** che viene inviato alla cella.

Il nome di **pile a combustibile** deriva dalla prima applicazione che è stata quella di utilizzare l'idrogeno come se fosse un combustibile da bruciare in un sistema con aria od ossigeno.

## Pile a combustibile



A causa della elevata entità dei fenomeni irreversibili connessi con le reazioni elettrochimiche, nelle quali intervengono specie gassose che impongono la realizzazione di un contatto tra tre fasi (solido, liquido e gas), si debbono impiegare **catalizzatori** di riduzione dell'ossigeno e di ossidazione del reagente che funziona da combustibile (ad esempio l'idrogeno) oppure si deve operare a **temperature elevate**.

A temperatura ambiente i catalizzatori che hanno dato i migliori risultati sono basati su metalli nobili (**platino**) che hanno lo svantaggio di essere molto costosi. In acido fosforico a circa 150 °C si possono usare elettrodi a substrato grafítico poroso, del tipo **teflon bonded**, trattati con catalizzatori al platino o leghe di platino.

## Energia teorica



L'energia teorica di un generatore è data da  $zFE$  ed è riferita al quantitativo espresso in moli dei reagenti che partecipano alla reazione.

Per poter confrontare l'energia teoricamente immagazzinabile nei diversi generatori, conviene far riferimento alla cosiddetta **energia specifica teorica** ovvero all'energia  $zFE$  divisa per la massa calcolata considerando le quantità stechiometriche dei reagenti.

Se  $m_i$  sono i coefficienti stechiometrici delle specie che partecipano come reagenti alla reazione caratteristica del generatore e  $M_i$  i loro pesi molecolari, l'energia specifica teorica riferita all'unità di massa vale:

$$W_s = \frac{z 26,8 E}{\sum m_i M_i}$$

## Energia specifica pratica



Per il calcolo dell'energia specifica pratica si deve tener conto del fatto che la tensione  $V$  di utilizzazione del generatore è minore di quella reversibile  $E$ , che i reagenti vengono utilizzati solo in parte e, infine, che la massa complessiva del generatore comprende anche molti materiali inerti (contenitore, supporti, separatori, collegamenti ecc.), materiali che, pur non partecipando alle reazioni elettrochimiche, sono indispensabili per realizzare il sistema. Indicando con  $\xi_j$  il coefficiente di utilizzazione del reagente  $j$  e con  $\theta$  la frazione in peso degli inerti, l'energia specifica pratica può essere calcolata dalla relazione:

$$W_s = \frac{z 26,8V}{\sum \frac{m_i M_i}{\xi_i}} (1-\theta)$$

C.A. Mattia

53

## Capacità



Oltre all'energia di un generatore, un dato di grande interesse è la cosiddetta *capacità* ovvero la quantità di elettricità (usualmente in Ah) che il generatore è in grado di erogare nel corso della scarica.

Per conoscere la capacità di un generatore (carica accumulata), si considera il prodotto della massa  $G_j$  per il coefficiente di utilizzazione dei reagenti; se  $j$  è il reagente per il quale tale prodotto è minore, applicando la legge di Faraday si ottiene:

$$C = z 26,8 \frac{G_j \xi_j}{m_j M_j} \quad (\text{espressa in Ah})$$

C.A. Mattia

54

## Mantenimento della carica e durata



La *vita* o durata di un generatore elettrochimico ha significato diverso per i sistemi primari (pile) rispetto ai sistemi secondari (accumulatori).

Nel primo caso, infatti, la vita dipende da fenomeni di *autoscarica* che sono connessi con reazioni secondarie indesiderate, dovute alla decomposizione del solvente, sempre presenti (essendo la loro entità limitata solo da aspetti cinetici) quando la tensione del generatore supera quella di decomposizione del solvente che costituisce la soluzione elettrolitica (1,228 V per l'acqua). Tali reazioni secondarie rendono il sistema instabile e consumano i reagenti senza produrre energia elettrica.

Inoltre per i generatori primari l'autoscarica determina anche la vita del sistema, nel caso dei generatori secondari l'autoscarica limita la cosiddetta *vita a magazzino*, che normalmente è dell'ordine di 8-24 mesi.

C.A. Mattia

55

## Mantenimento della carica e durata



La vita di un generatore secondario, poiché esso per sua natura può essere ricaricato, è soprattutto limitata dal numero di cicli di carica e scarica che possono essere eseguiti (tipicamente sino a 500-1000 per gli accumulatori al piombo, 2000-3000 per quelli nichel-cadmio).

Il numero di cicli ottenibili dipende da numerosi fattori e in particolar modo dalla *profondità della scarica*; all'aumentare di essa il numero di cicli si riduce sensibilmente.

Questa influenza si spiega per il fatto che le specie chimiche coinvolte nella reazione hanno volumi molari diversi e, di conseguenza, la materia attiva tende a sbriciolarsi durante il ciclaggio.

Anche l'intensità di corrente di scarica e carica influisce sulla vita, soprattutto per la sua influenza sulla struttura cristallina dei reagenti.

C.A. Mattia

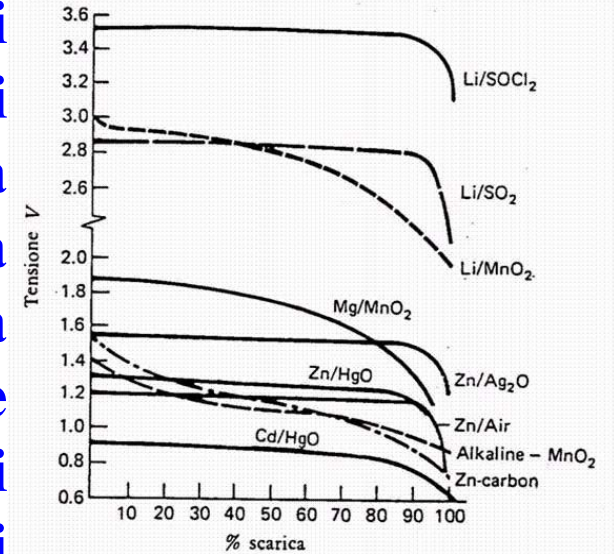
56



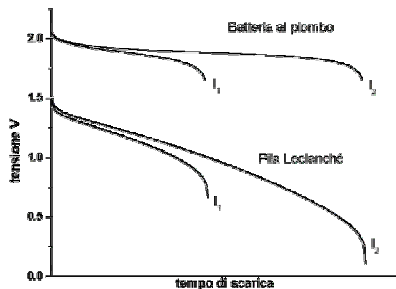
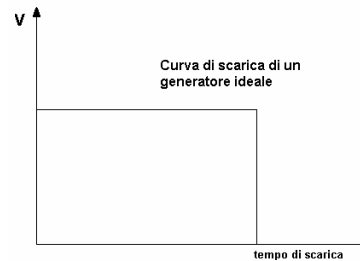
Un altro effetto sulla vita del sistema è riconducibile ai fenomeni di **corrosione** degli elettrodi e dei collettori di corrente (catodico ed anodico); la velocità con la quale avvengono questi fenomeni dipende dal potenziale degli elettrodi, dall'elettrolita, dai metalli e dalla temperatura.



Esempi di curve di scarica a intensità elettrica costante per alcuni generatori



La variazione della tensione del generatore in funzione del tempo per una corrente di scarica costante, oppure con un carico resistivo costante, è detta **caratteristica di scarica**. In un generatore ideale la tensione dovrebbe restare costante finché non si esaurisca la parte utilizzabile dei materiali reagenti, quindi dovrebbe cadere rapidamente a zero.



In pratica l'andamento della tensione nel tempo è quello indicato nella figura in cui si vede che la tensione decresce nel tempo presentando un flesso molto allungato.



Le caratteristiche più importanti che debbono essere considerate per le prestazioni delle pile e degli accumulatori sono:

- elevata potenza specifica pratica
- elevata energia specifica pratica
- lunga durata
- basso costo dei materiali
- compatibilità con l'ambiente

Tuttavia rendere massimi contemporaneamente i valori di potenza specifica ed energia specifica è abbastanza difficile poiché i due parametri sono in relazione inversa tra loro.

## Costo energia elettrica dei generatori



Il costo per kWh dell'energia elettrica di un generatore primario può essere valutato direttamente dai costi di produzione della batteria e dal suo contenuto energetico.

Per un sistema secondario il calcolo è più complesso poiché ai costi di carica devono essere aggiunti, in misura appropriata, i costi complessivi di produzione della batteria (suddividendoli per i cicli di carica e scarica previsti). Anche per le fuel cells devono essere valutati separatamente i costi di investimento e i costi di consumo del reagente *combustibile*.

## Costo energia elettrica dei generatori



A titolo di esempio il costo per una pila Leclanché è di circa **400-600 Euro/kWh** che è da considerarsi nella zona dei costi bassi per i generatori primari.

Questo valore, se confrontato con i costi di produzione dell'energia elettrica tradizionale (circa **0,1 Euro/kWh**), mette in risalto l'entità dei costi che dobbiamo pagare per il vantaggio di avere energia elettrica **portabile**.

Per i sistemi secondari, ovviamente, i costi sono molto più bassi. Ad esempio per gli accumulatori al piombo si può stimare un costo di circa **1 Euro/kWh**.

Tale divario rispetto ai sistemi primari è dovuto che il costo di costruzione si ripartisce su un gran numero di cicli di utilizzazione.

## Generatori di importanza storica



•Pila di Volta (Cu/Zn del 1796)

•Pila Daniell (Cu/Zn reversibile del 1836)

•Pila di Grenet (Zn/bicromato di potassio del 1850)

•Pila Weston

(-) Cd (12,5%) + Hg (87,5%) / CdSO<sub>4</sub> / Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Hg (+)  
impiegata come campione di differenza di potenziale elettrico (f.e.m.) fin dall'inizio del '900.

•Accumulatore al piombo di Planté (1855)

•Accumulatore di Faure (1881)

•Accumulatore Fe-Ni (alcalino)

## Pila Zn-MnO<sub>2</sub> (pila Leclanché)

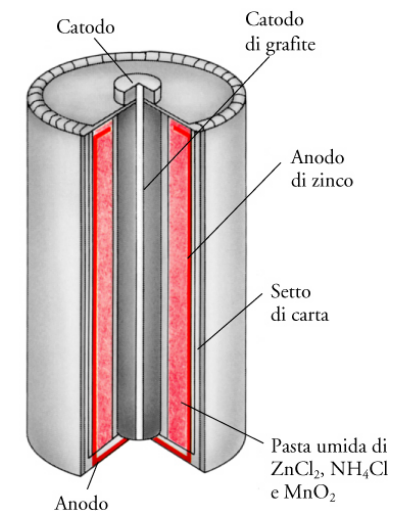


Questo sistema è costituito da un elettrodo positivo di biossido di manganese, da un elettrodo negativo di zinco e da una soluzione acquosa di cloruro di ammonio. L'elettrolita, usualmente, contiene anche quantità variabili di cloruro di zinco. La catena galvanica che rappresenta il sistema è:



In presenza di alte correnti elettriche si determina una caduta di tensione (dovuta all'inerzia delle reazioni coinvolgenti gas) che si ripristina a riposo.

Inoltre hanno una vita molto breve per reazioni (lente) tra Zn e ammonio anche in assenza di corrente.





## Pila Zn-MnO<sub>2</sub> (pila Leclanché)



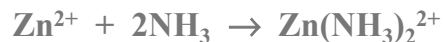
All'anodo (-):



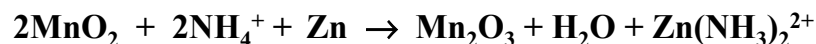
Al catodo (+):



e inoltre:



per una reazione complessiva:



Tensione di cella: tra 1,5 e 1,6 V.

Energia specifica teorica: 245 Wh/kg.

Energia specifica pratica (scarica lenta): 80 Wh/kg.

Potenza specifica (per tempi brevi): 10 W/kg.

Tempo di immagazzinamento a T ambiente: < 2 anni.

## Pila alcalina Zn/MnO<sub>2</sub>



Zn / KOH / MnO<sub>2</sub>

Nella pila alcalina non si producono gas con eliminazione dei principali inconvenienti della pila a secco.

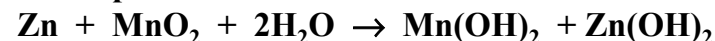
All'anodo (-):



Al catodo (+):



Reazione complessiva:



Tensione di cella: 1,58 V.

Energia specifica teorica: 450 Wh/kg.

Energia specifica pratica (scarica lenta): 100 Wh/kg.

Potenza specifica (per tempi brevi): 30 W/kg.

Tempo di immagazzinamento a T ambiente: fino a 5 anni.

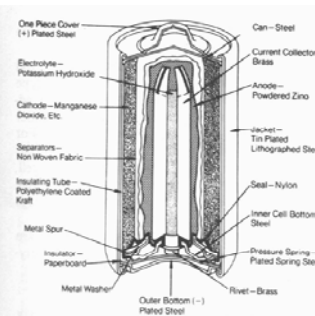
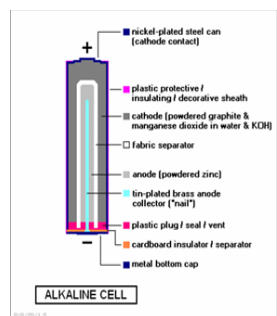
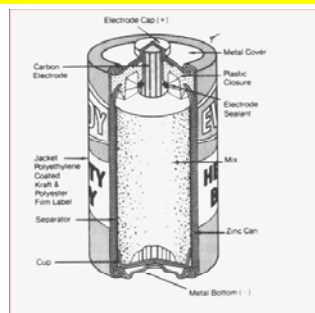
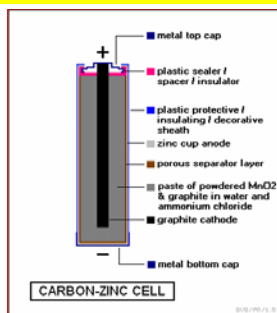
## Pila Zn/MnO<sub>2</sub>



Leclanché

(a secco)

alcalina



## Pila Zn/Ossido di mercurio (pila Mallory)



Zn / KOH / HgO

In questa pila l'elettrolita è una soluzione concentrata di KOH impregnata in un mezzo poroso.

L'anodo è costituito da una pasta di polvere di zinco e il catodo è formato per il 90% da ossido di mercurio e per il 10% da polvere di grafite per aumentare la conduttività.

Questa pila ha una elevata energia specifica ed una lunga durata di immagazzinamento; ha però un costo elevato che ne limita l'applicazione ad usi molto particolari in cui si richiedono dispositivi di piccole dimensioni (pile a bottone).

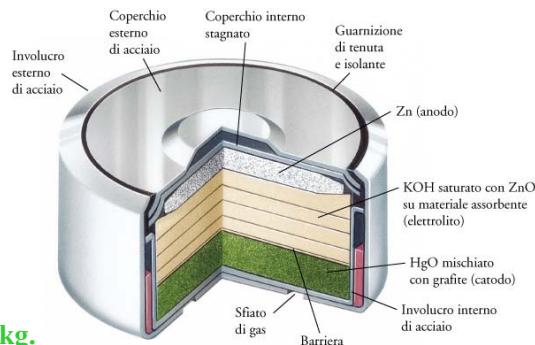
## Pila Zn/Ossido di mercurio (pila Mallory)



All'anodo (-):  $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2\text{e}^-$

Al catodo (+):  $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$

Reazione complessiva:



Tensione di cella: 1,35 V.

Energia specifica teorica: 241 Wh/kg.

Energia specifica pratica (scarica lenta): 110 Wh/kg..

Potenza specifica (per tempi brevi): 10 W/kg.

Tempo di immagazzinamento a T ambiente: fino a 7 anni.

C.A. Mattia

69

## Pile al litio



Queste pile sono costituite da anodi di litio e catodi inerti ai quali avviene la riduzione di specie come  $\text{COCl}_2$  oppure  $\text{SO}_2$ .

Hanno un voltaggio elevato e un peso contenuto (il litio è il metallo a densità più bassa).

Sono state sviluppate pile sperimentali  $\text{Li/BrF}_3$  che possono fornire fino a 1000 Wh/kg.

In queste pile normalmente l'elettrolita viene aggiunto solo nel momento in cui si inizia ad utilizzare il sistema (forma reserve).

Sono stati anche sviluppati sistemi ad alta energia/potenza che operano a temperature elevate ( $> 450^\circ\text{C}$ ), che tuttavia presentano grandi problemi di stabilità dei materiali e di controllo delle condizioni operative.

C.A. Mattia

70

## Esempio di pila al litio



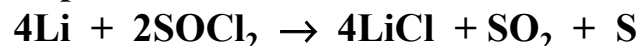
Sistema: Li/elettrolita inorganico/ $\text{SOCl}_2$

Elettrolita:  $\text{LiAlCl}_4$  disciolto in  $\text{SOCl}_2$

All'anodo (-):  $4\text{Li} \rightarrow 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^-$

Al catodo (+):  $2\text{SOCl}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S} + 4\text{Cl}^-$

Reazione complessiva:



Tensione di cella: 3,65 V.

Energia specifica teorica: 1470 Wh/kg.

Energia specifica pratica (scarica lenta): 500 Wh/kg.

Potenza specifica (per tempi brevi):  $>100$  W/kg.

Tempo di immagazzinamento a T ambiente: 5-10 anni.

C.A. Mattia

71

## Generatori secondari



Sistema	Tensione (V)	Energia (Wh/Kg)	Autoscarica in % al mese a 25°C	Ciclo vita medio (n° cicli)	Commento
Pb-acido	2.05	35-40	4	300-500	Costo minimo
Ni-Cd	1.2	40-60	10-20	1000-1500	Effetto mem.
Ni-MeH	1.2	60	30	300-500	Debole eff.mem.
Li-ione	3.6	115	5-10	500-1000	No eff.mem.
Zn-aria	1.2	145	5	-	-

C.A. Mattia

72

## Caratteristiche



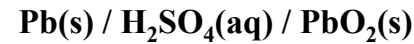
Le più importanti caratteristiche che caratterizzano i generatori secondari sono:

- **Energia e potenza specifica;**
- **Mantenimento della carica anche a circuito aperto;**
- **Possibilità di ricarica veloce senza o con minimo effetto memoria;**
- **Il cosiddetto *ciclo vita*, il costo e l'affidabilità;**
- **La riciclabilità dei materiali utilizzati;**
- **La compatibilità verso l'ambiente dei materiali utilizzati.**

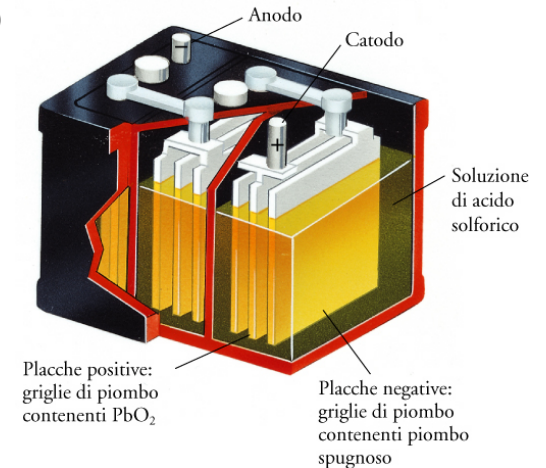
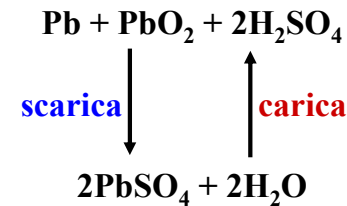
## L'accumulatore al Pb-acido



Questo sistema è costituito da un elettrodo negativo di piombo, da un elettrodo positivo di biossido di piombo e da una soluzione elettrolitica acquosa di acido solforico:



Il processo elettrochimico complessivo è:



## L'accumulatore al Pb-acido

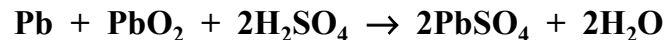


Sistema:  $\text{Pb} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{PbO}_2$

All'anodo (-):  $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Al catodo (+):  $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Reazione complessiva:



Tensione di cella: 2,06 V.

Energia specifica teorica: 167 Wh/kg.

Energia specifica pratica (scarica lenta): 35-40 Wh/kg.

Potenza specifica (per tempi brevi): 250 W/kg.

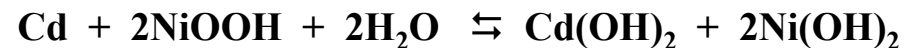
Vita (n. di cicli): 300-1500.

## Sistema Ni - Cd



$\text{Cd(s)} | \text{KOH} \text{ acquoso (l)} | \text{NiOOH (s)}$

Avviene il seguente processo complessivo:



La tensione di lavoro di poco superiore a quella reversibile di decomposizione dell'acqua (1,228V), e pertanto non si risente troppo dei fenomeni di autoscarica e di produzione di idrogeno (la ricombinazione dei gas prodotti può avvenire in presenza di un eccesso di materiale attivo negativo).

Il sistema, inoltre, può essere sottoposto a ricariche veloci (anche di 15 minuti) e permette scariche profonde con un lungo "ciclo di vita" (300-500 cicli).

Le prestazioni diminuiscono all'aumentare della temperatura (40°-50°C); mentre le basse temperature influiscono poco sulle prestazioni.

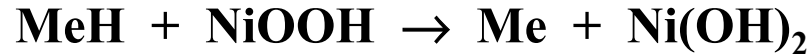
## Sistema: Ni/KOH/idruri metallici



All'anodo (-):  $\text{MeH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Me} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

Al catodo (+):  $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$

Reazione complessiva:



Tensione di cella: 1,3 V.

Energia specifica teorica: 278 Wh/kg.

Energia specifica pratica (scarica lenta): 65 Wh/kg.

Potenza specifica (per tempi brevi): 200 W/kg.

Vita (n. di cicli): 300-600.

C.A. Mattia

77

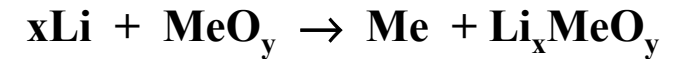
## Sistema: Li/elettrolita organico/ossido



All'anodo (-):  $x\text{Li} \rightarrow x\text{Li}^+ + \text{xe}^-$

Al catodo (+):  $x\text{Li}^+ + \text{MeO}_y + \text{xe}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{MeO}_y$

Reazione complessiva:



Tensione di cella: 3,5 – 4,1 V.

Energia specifica teorica: 750 Wh/kg.

Energia specifica pratica (scarica lenta): 80-90 Wh/kg.

Potenza specifica (per tempi brevi): 100 W/kg.

Vita (n. di cicli): 400-1200.

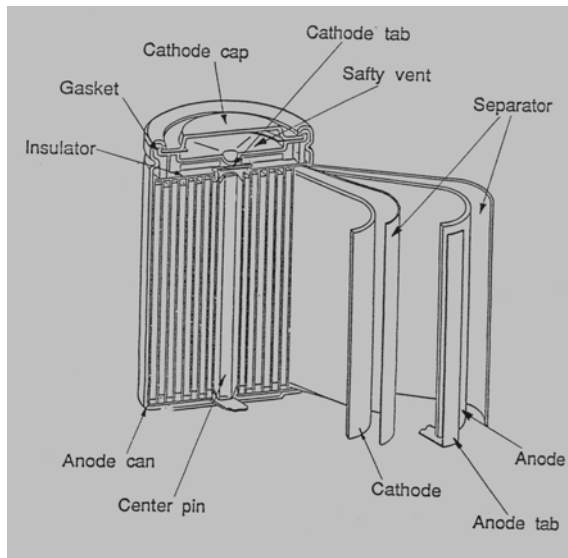
C.A. Mattia

78

## Schema accumulatore Li-ione



- **Struttura a spirale.**
- **Lamine avvolte su se stesse.**
- Il litio si ossida su un polimero conduttore al carbonio caratterizzato da minuscole cavità.
- Anche il catodo contiene litio inserito nella struttura reticolare di materiali (in genere ossidi) che presentano microcavità.
- **Non presentano effetto memoria.**
- **Elavato rapporto energia/peso.**



C.A. Mattia

79

## ...la storia della batteria Li-ione



**1978-79:** proposta di usare materiali ad inserzione come elettrodo negativo nelle batterie.

**1980:** Introduzione del termine “rocking-chair” e dimostrazione dell'applicabilità del concetto di “rocking battery”.

**1980-84:** primi brevetti relativi alle batterie “rocking chair”.

**1983:** primo brevetto sull'uso del carbone litiato come anodo “rocking-chair”.

**1983-87:** studi accademici sui differenti tipi di celle “rocking-chair”.

**1990:** annuncio di primo sviluppo industriale della batteria “rocking-chair”, rinominata litio-ione (Sony).

**1991-in poi:** costante aumento della produzione di batterie litio-ione; intensi studi di ricerca industriale ed accademica sulle batterie litio-ione.

C.A. Mattia

80

# Pile a combustibile



Le pile a combustibile possono produrre energia con:

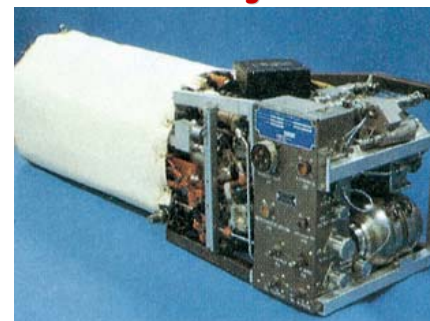
- buona efficienza di conversione
- semplicità di funzionamento
- elevata energia specifica

Si tratta quindi di sistemi elettrochimici con grandi potenzialità di sviluppo, per i quali uno dei maggiori problemi è costituito dal costo dei materiali e in particolare dei **catalizzatori**, indispensabili per assicurare la velocità delle reazioni elettroniche. Per questo motivo, le pile a combustibile non hanno ancora trovato una vasta diffusione commerciale.

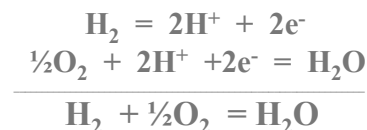
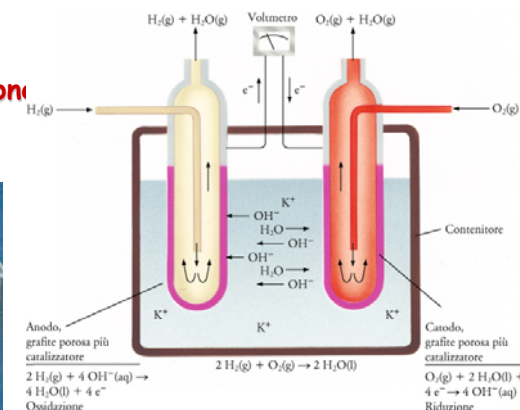
# Pile a combustibile



Le **Fuel Cells** sono generatori elettrochimici, cioè dispositivi che consentono la trasformazione dell'energia chimica di una reazione in energia elettrica.



Cella a combustibile H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> usata sullo Space Shuttle.



# Fuel cells



- Pile alcaline a bassa temperatura (AFC): funzionamento tra 60° e 80°C.
- Pile ad elettrolita polimerico (PEFC): funzionamento tra 60° e 80°C. Questi sistemi sono caratterizzati da un elettrolita costituito da una membrana polimerica avente conduzione protonica. Gli elettrodi sono costituiti da carbone poroso platinato. Poiché il catalizzatore è sensibile all'avvelenamento bisogna assicurarsi che l'idrogeno prodotto dagli idrocarburi sia purificato, prima che venga inviato nelle celle.

# Fuel cells



- Pile ad acido fosforico (PAFC): funzionamento fino a 190°C.
- Pile a carbonati fusi (MCFC): funzionamento ad alta temperatura tra 600° e 1000°C.
- Pile ad elettrolita solido (SOFC): funzionamento ad alta temperatura tra 600° e 1000°C. Questo tipo di pile è costituito da elettrolita solido, cioè un ossido conduttore per mobilità di ioni ossigeno (è tipico l'uso della zirconia stabilizzata con ossidi di ittrio-YSZ).

# Veicolo elettrico



Secondo un calcolo di massima le batterie di un veicolo elettrico non dovrebbero superare un terzo del peso totale. Da questo requisito si può facilmente ricavare l'espressione per la potenza specifica  $P_s$ :

$$P_s = \frac{\text{Potenza alla velocità massima}}{\text{Peso a vuoto} \times 0,33}$$

L'energia richiesta alla batteria vale:

$$W_b = \frac{\text{Autonomia} \times \text{potenza alla velocità media} \times 1,5}{\text{velocità media}}$$

Il fattore 1,5 tiene conto in prima approssimazione dell'ulteriore energia richiesta per le accelerazioni. L'energia specifica della batteria è quindi data da:

$$W_s = \frac{W_b}{\text{Peso a vuoto} \times 0,33}$$

# Veicoli elettrici



Requisiti di energia e di potenza

Consideriamo per semplicità quattro diversi tipi di veicolo elettrico:

- Piccoli veicoli da città del peso a vuoto di 500 kg, con una velocità media di 50 km/h, velocità massima di 70 km/h cui corrispondono requisiti di potenza di 2 kW e di 5 kW rispettivamente; autonomia di 100 km.
- Veicoli medi per percorsi suburbani e per consegna di merci: 800 kg di peso a vuoto, 80 km/h di velocità media e 100 km/h di velocità massima; potenza 6-12 kW, autonomia 240 km.
- Automobili familiari e veicoli commerciali di maggiori dimensioni; 1100 kg di peso a vuoto, 100 km/h di velocità media e 130 km/h di velocità massima; potenze 23-40 kW, autonomia 300 km.
- Veicoli di alte prestazioni; 1200 kg di peso, 150 km/h velocità media, 180 km/h velocità massima; potenza 60-90 kW, autonomia 450 km.

# Veicoli elettrici



Valori di  $W_s$ ,  $P_s$  e  $W_b$  per le quattro classi di veicoli considerati:

	$W_s$ Wh/kg	$P_s$ W/kg	$W_b$ kWh
I	30	36	6
II	45	100	27
III	110	280	100
IV	230	680	270

# Veicoli elettrici



L'energia specifica di *fuel cells* ad idrogeno contenuto in bombole di acciaio oppure prodotto da *reforming* di metanolo o benzina è paragonabile a quella di un motore a combustione interna.

Anche le distanze percorribili sono confrontabili.

Purtroppo la potenza specifica è ancora bassa per raggiungere le velocità elevate degli attuali veicoli.

L'alternativa oggi riconosciuta è quella di *sistemi ibridi*.

In questi la fuel cell (alta  $W_s$ ) è combinata con una batteria al piombo (alta  $P_s$ ) che interviene nei picchi di potenza ed è poi ricaricata dalla fuel cell quando la richiesta di potenza è bassa.

# Veicoli elettrici



Recentemente sono oggetto di studio e di sviluppo fuel cells con combustibili liquidi come il metanolo, che può essere usato sia direttamente che indirettamente con un *reformer* che lo trasforma in idrogeno.

Veicolo	Uso	EV	HEV Ser.	HEV Par.
Città	Privato	X	X	
	Aziendale	X		
Famiglia	Privato		X	X
	Taxi		X	X
Furgone	Trasp. Pubb.		X	
	Consegne urb.	X	X	
	Consegne extraurb.			X

# Conclusioni



$$\Delta G + EzF = 0$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$E = E^\circ - (RT/zF) \ln Q$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = (zF/RT) E^\circ$$

pila Daniell  $E^\circ = 1,10 \text{ V}$

$$K = \exp(2 \cdot 96485 \cdot 1,10 / 8,3145 \cdot 298,15)$$

$$K = 1,5 \cdot 10^{37}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{37}$$